

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-46178  
(P2002-46178A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-234402(P2000-234402)

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(71) 出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
(72) 発明者 伊藤 秀樹  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内  
(72) 発明者 多保田 規  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内  
(72) 発明者 永野 照  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内  
F ターム (参考) 4F210 AA24 AE01 AG01 RA03 RC02  
RC02 RC04 RG43

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】 熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。【課題】 ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少なく、経時による低温収縮性の低下の少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で30～60%であり、85℃・5秒で65%以上であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であり、25℃保管1ヶ月後の温湯収縮率が主収縮方向において処理温度70℃・処理時間5秒で25%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】【0001】【発明の属する技術分野】以下であり、25℃1ヶ月保管後の温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で25%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであり、そのことにより上記課題が解決される。【0008】【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態的に説明する。【0009】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、好ましくはジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から作製される。前記ポリエステル組成物は、ポリエステルの50～99.9重量%含有し、ポリエステル系エラストマーを0.1～50重量%含有し得る。このようなポリエステル系エラストマーとしては、ポリε-カプロラクトンなどの成分を含むポリマーが挙げられる。【0010】本発明で用いられるジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。【0011】脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有させる場合、含有率は3モル%未満であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。【0012】また、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等を含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮

性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0013】本発明で使用するポリエステルをジオール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。【0014】本発明の熱収縮性ポリエステルに用いるポリエステルは炭素数3~6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）を60~75℃に調整したポリエステルが好ましい。【0015】また、ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。【0016】炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有させないことが好ましい。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0017】ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有させないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。【0018】なお、本発明の酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかかわらない。さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。【0019】上記ポリ

よい。【0020】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ×100（%）の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で30~60%であり、好ましくは40~60%であり、85℃・5秒で65%以上であり、好ましくは75~95%であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であり、好ましくは6%以下である。【0021】主収縮方向の温湯収縮率が70%・25%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があるが好ましくない。一方、60%を超える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。【0022】85℃・5秒の収縮率は好ましくは75%・95%であり、75%未満の場合は、瓶の形状によっては口部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、95%を超える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。【0023】本発明の熱収縮性フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10~200μmが好ましく、20~100μmがさらに好ましい。【0024】次に本発明の熱収縮性フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。【0025】本発明に用いるポリカーボネートドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200~300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。【0026】5℃以上、T<sub>g</sub>+15℃未満の温度で、好ましくは、T<sub>g</sub>以上、T<sub>g</sub>+15℃未満の温度で、横方向に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上、特に好ましくは4.2倍以上延伸する。【0027】次に、必要により、70~100℃で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。【0028】延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。【0029】なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、

主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。【0030】本発明では、ポリエである。【0040】(1)熱収縮率フィルムを10cm×10cm延伸フィルムを、 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度、好ましくは $T_g^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸することが好ましい。【0031】 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満の温度の温の寸法を測定し、下記(1)式に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。【0041】熱収縮率 $=((\text{収縮前の長さ}-\text{収縮後の長さ})/\text{収縮前の長さ})\times 100(\%)$ (1)【0042】(2)収縮仕上りの草・金・白色のインキで3色印刷した。【0043】Fuji Astec式：SH-1500-Lを用い、通過時間2.5秒、0.6cm、中央部直径6.5cm)(株)吉野工業所製でキリンビバレッジ(株)の午後の紅茶に使用されているボトル)を用いてテストした(測定数=20)。【0044】(3)シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生(0)を用いて、未延伸フィルム10mgを、 $-40^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ まで、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を $T_g$ (ガラス転移点)とした。【0047】を用いて、縦方向5cm、横方向50cmのサンプルの厚みを測定し(測定数=20)、各々のサンプルについて、下記(3)式により厚み分布(厚みのバラツキ)を求めた。また、該厚み分布の平均値( $n=50$ )を下記の基準に従って評価した。【0048】

さらに好ましくは、5%以下である。【0034】厚み分布が収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合わせが容易であるのに対し、6%を越えたフィルムは色の重ね合せの点で好ましくない。【0035】熱収縮性ポリエステル布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が $0.0013\text{カロリー}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。【0036】また、延伸工程の熱伝達係数は $0.0009\text{カロリー}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $0.0011\sim 0.0017\text{カロリー}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ の条件がよい。【0037】予備加熱工程の熱伝達係数が $0.0013\text{カロリー}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ を越える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が $0.0009\text{カロリー}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られたフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図柄のずれが起こり好ましくない。【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。【0039】本発明のフィルムを10cm×10cm延伸フィルムを、 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度、好ましくは $T_g^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸することが好ましい。【0031】 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満の温度の温の寸法を測定し、下記(1)式に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。【0041】熱収縮率 $=((\text{収縮前の長さ}-\text{収縮後の長さ})/\text{収縮前の長さ})\times 100(\%)$ (1)【0042】(2)収縮仕上りの草・金・白色のインキで3色印刷した。【0043】Fuji Astec式：SH-1500-Lを用い、通過時間2.5秒、0.6cm、中央部直径6.5cm)(株)吉野工業所製でキリンビバレッジ(株)の午後の紅茶に使用されているボトル)を用いてテストした(測定数=20)。【0044】(3)シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生(0)を用いて、未延伸フィルム10mgを、 $-40^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ まで、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を $T_g$ (ガラス転移点)とした。【0047】を用いて、縦方向5cm、横方向50cmのサンプルの厚みを測定し(測定数=20)、各々のサンプルについて、下記(3)式により厚み分布(厚みのバラツキ)を求めた。また、該厚み分布の平均値( $n=50$ )を下記の基準に従って評価した。【0048】

$$\text{厚み分布} = ((\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}) \times 100 (\%) \quad (3) \quad 6\% \text{以下}$$

【0049】実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。【0050】ポリエステルA：ポリエチレンテレフタペンチルグリコール30モル%とテレフタル酸とからな

るポリエステル（IV 0.72dl/g）ポリエステルC：ポリ【0057】（比較例1）延伸温度を87℃とした以外  
 %とポリ-ε-カプロラクトン30重量%とからなるポ は実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50μm  
 リエステル（IV 1.30dl/g）ポリエステルD：ポリブチの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0058】（比較例2）  
 1.20dl/g）【0051】（実施例1）ポリエステルA15は実施例1に記載した方法と同様にして、製膜した。フ  
 リエステルB75重量%、ポリエステルC10重量% ィルムはテンター出口で全巾にわたって白化していた。【0059】  
 を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイか ポリエステルB75重量%、ポリエステルD10重量%  
 ら押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得 を混合したポリエステルの280℃で熔融しTダイから  
 た。この未延伸フィルムのTgは69℃であった。【0052】押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。  
 80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に80 この未延伸フィルムのTgは69℃であった。【0060】該未延  
 ℃で5倍に延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエス テルフィルムを得た。【0053】（実施例2）ポリエステルA℃で5倍に延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエス  
 テルB80重量%、ポリエステルC10重量% ルフィルムを得た。【0061】（比較例4）延伸倍率を4.0倍  
 を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイか た以外は実施例1に記載した方法と同様にして、厚み5  
 ら押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得 0μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0062】実  
 た。この未延伸フィルムのTgは68℃であった。【0054】フィルムの評価結果を表1に示す。表1から明らかなよ  
 80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に79 うに、実施例1～5で得られたフィルムはいずれも収縮  
 ℃で5倍に延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエス 仕上り性が良好であった。また、厚み分布も良好であつ  
 テルフィルムを得た。【0055】（実施例3）ポリエステルA た。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質  
 ポリエステルB78重量%、ポリエステルC7重量% で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。【0063】  
 を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイから ムは厚み分布が劣る。また比較例3、4及び5で得られ  
 ら押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得 た熱収縮性フィルムは、収縮によってシワ、収縮不足が  
 た。この未延伸フィルムのTgは70℃であった。【0056】該発生し、いずれも収縮仕上り性が劣る。このように比較  
 した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエ 例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムはいずれ  
 ステルフィルムを得た。 も品質が劣り、実用性が低いものであった。【0064】【表1】

	原料系(重量%)				型調条件		湿温収縮率(%)			収縮 仕上がり性	厚み分布	経時後湿温収縮率*
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	延伸倍率 (倍)	延伸温度 (℃)	横方向		縦方向			
							70℃	85℃				
実施例1	15	75	10	—	5.0	82	50	78	—1	○	○	46
実施例2	10	80	10	—	5.0	81	53	78	—3	○	○	48
実施例3	15	78	7	—	5.0	82	48	78	—3	○	○	40
比較例1	15	75	10	—	5.0	87	38	68	—4	×	×	30
比較例2	15	76	10	—	5.0	65	—	—	—	—	—	
比較例3	15	75	—	10	5.0	82	28	78	—3	○	△	16
比較例4	15	75	10	—	4.0	82	23	63	—3	×	△	18

ポリエステルA : TPA/EG=100//100 (モル%)

ポリエステルB : TPA/EG/NPG=100//70/30 (モル%)

ポリエステルC : ポリエステルD//ポリ-ε-カプロラク톤=70//30 (重量%)

ポリエステルD : TPA/BD=100//100 (モル%)

TPA: テレフタル酸

EG: エチレングリコール

NPG: ネオペンチルグリコール

BD: ブタンジオール

\* 25℃・1ヶ月後

【0065】【発明の効果】本発明によれば、ボトルのフルラは、ボトルのフルラベルとして使用する場合、熱収縮に用、特にペットボトルのフルラベル用に好適な熱収縮性 によるシワ、収縮斑、歪み及び収縮不足の発生が極めて少ポリエステル系フィルムが得られる。【0066】本発明の熱ない良好な仕上がり性が可能であり、フルボトルラベル用途として極めて有用である。